## (19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# ⑩公開特許公報 (A)

昭54—153349

⑤Int. Cl.²F 24 J 3/00

識別記号 匈日本分類 67 H 1

庁内整理番号 ⑥公開 昭和54年(1979)12月3日 6808-3L

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

### 匈熱発生方法

20特

願 昭53—61034

②出 願 昭53(1978) 5月24日

⑫発 明 者 吉田利三郎

東京都中央区京橋二丁目3番13

号 東洋インキ製造株式会社内

同 有川俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13

号 東洋インキ製造株式会社内

同 澤田学

東京都中央区京橋二丁目3番13

号 東洋インキ製造株式会社内

⑩発 明 者 小川茂

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

同 永田秀俊

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑪出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13

号

#### 明 細 書

- 1. 発明の明称 熱発生方法
- 2 特許請求の範囲
  - I. 酸累ガスおよび水との接触によって発熱する成分 (A) に酸累ガスおよび水を接触せしめる熱発生方法において、加熱されることによって水を放出する成分 (B) を水の供給源として用いることを特徴とする熱発生方法。
  - 2 実質的に水の不存在下において酸素ガスとの接触によって発熱する成分 (C) を成分 (B) の加熱手段として用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
  - 3. 金属粉末を有効成分とする成分 (A) を用いることを特 後とする特許請求の範囲第1項もしぐは第2項記載の方法。
  - 4 結晶水含有化合物を成分 (B) として用いることを特徴 とする特許請求の範囲第1項ないし第3項記載の方法。
  - 5. アルカリ金属の硫化物、多硫化物もしくはこれらの含水 塩、又は水硫化物の1種もしくは2種以上(a)、並びに、 炭素質物質、炭化鉄、活性白土、スルホン化アントラギノ ン、又は鉄、ニッケルもしくはコバルトの硫酸塩もしくは これらの含水塩の1種もしくは2種以上の混合物(b)を

成分 (C) として用いることを特徴とする特許請求の範囲 第 2 項記載の方法。

- 6. カリウムミョウパン、アンモニアミョウパンもしくは硫酸亜鉛の7水塩の1種もしくは2種以上を成分(B)として用いることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。
- 7. 成分 (A) および成分 (B) を隔離包装し、熱発生を必要とする際該成分 (A) および (B) を混合することを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の方法。
- ・3. 発明の詳細な説明

本発明は化学反応を利用した熱発生方法に関し、更に詳しくは、水の存在下において酸素ガスと反応して発熱する成分を発熱せしめる際、水供給源として加熱されることによって水を放出する成分を用いることを特徴とする熱発生方法に関する。

・従来から、酸素ガス (通常は大気中の酸素ガス) および水 との接触によって発熱する組成物は、例えば、特開昭 4 9 -7 8 9 4 3号、同 4 9 - 1 1 2 8 6 9号、同 5 0 - 4 0 4 7 7号、 同 5 0 - 1 0 5 5 6 2号、同 5 0 - 1 1 6 3 8 0号、 同 5 2 -1 1 3 3 8 3号、実開昭 5 2 - 1 4 5 9 8 8号、USP 1 9 1 0 8 7 4号、

特開昭54-153349(2)

同2573791号等の各公報によって公知である。これらの 先行技術は、要すれば、鉄粉などの金属粉末を主剤とし、活 性炭などの表面活性物質、あるいは、食塩などの塩を適宜混 合し、水および酸素ガスを接触せしめる熱発生方法である。

従来は、通常金属粉を含む包装体と水とは隔離保存され、 使用時に水を十分に混合しなければならないという煩雑を操作が必要であった。とのような煩雑な操作を回避するために は金属粉、水および必要な他の上記のような各成分を十分混 合してから密封包装し、使用時に酸素ガスと接触せしめると いう方法が一応考えられる。しかしながら、金属粉と水とは 酸素ガスが存在しなくとも化学反応が起こり、水素ガス発生 による密封包装体のフクレ、場合によっては破裂が生じ、ま た金属粉が不活性化され、必要時の発熱が起こらないという 問題が生じる。例えば、鉄粉と水とは下記化学反応式で示さ れるような反応が起こるものと推定される。

 $2 F e + 3 H_2O \rightarrow F e_2O_3 + 3 H_2\uparrow$   $F e + H_2O \rightarrow F e O + H_2\uparrow$   $F e + 2 H_2O \rightarrow F e (O H)_2 + H_2\uparrow$   $2 F e + 6 H_2O \rightarrow 2 F e (O H)_2 + 3 H_2\uparrow$ また、従来のように金属粉と水とを隔離保存し、使用時混

成分(B)との混合 が両者が硫動性のよい粉体であるため に極めて容易を操作で十分に混合されること、放出された水 が直ちに反応するため水の蒸発コスあるいは水の包装体外部 へのにじみ出しなどがなく、従来法の欠点をほとんど完全に 解消することができるという工業上極めて有利な効果を有す るものであり、更に後記詳述する実質的に水の不存在下において酸素ガスとの接触する成分(C)を加熱手段として用いることによって単一包装によった商品化を画ることが可能と なった。

本発明において、酸素ガスおよび水との接触によって発熱 する成分 (A) としては工業的には金属の酸化反応を応用す る前述のような自体公知の組成のものを何示することができ 基本的には金属粉末 (イ) および酸化反応促進物質 (b) と からなるものである。

金属粉末 (a) としては、鉄、アルミニウム、銅、マンガン、スズ、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、コバルト、鉛、パラジウム、たどの1種もしくは2種以上、あるいはこれらの酸化を受け易い合金などの粉末を用いることができるが鉄、亜鉛、アルミニウム等が取扱い上、或いは安全性の面で用いやすい。また、これらの金属単体及び/又は、合金は粒径も

合する操作は固体と液体との混合であるがゆえに、不十分に なりやすく、所定の発熱が得られないという問題点があり、 更に、発熱が行なわれるにしたがって、水分の蒸発ロスが生 するため、かなり過剰量の水を用いなければならず、したがって、発熱の初期には、水が過剰であるがゆえに、包装体からにじみ出してくるような欠点もあり、特に人体への適用の 場合には問題である。

本発明者等は鋭意研究の結果、上記のような種々の問題点を解決することに成功したものである。

すなわち、本発明は、酸素ガスおよび水との接触によって。発熱する成分 (A) に酸素ガスおよび水を接触せしめる熱発生方法において、加熱されることによって水を放出する成分 (B) を水の供給源として用いることを特徴とする熱発生方法を提供するものである。

本発明に係わる上記の方法は保存時においては前述のよう な化学反応は起こらず、加熱によって成分(B)から水が放 出されてから発熱反応が起こること、成分(A)と成分(B) を隔離保存しておけばかなり高温(例えば45°C)に加 熱されてほとんど悪影響を受けないこと、成分(A)と

100メッシュ以下にするととが好ましい。

酸化反応促進物質(b)としては、活性炭、炭化鉄、カーポンプラック等の炭素質物質、シリカゲル、活性珪藻土、活性白土等のけい素質物質、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化鉄、塩化第1鉄、塩化第2鉄、塩化アルミニウム、塩化ニッケル、塩化スズ、塩化銅、塩化鉛、塩化水銀等の塩化物、臭化銅、臭化ナトリウム、塩化かりウム等の臭化物、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カルシウム、硝酸カリウム等の硝酸塩、硫酸酸カリウム、硫酸カリウム、硫酸カリウム、丘硫酸アンモニウム、通硫酸アンモニウム、通硫酸アンモニウム、通硫酸アンモニウム、重硫酸アンモニウム、重硫酸ナトリウム、塩硫酸カリウム、重硫酸アンモニウム、重硫酸ナトリウム等の通硫酸塩、酸化第1鉄、酸化第2鉄、二酸化マンガン等の金属酸化物の1種好ましくは2種以上を用いることができる。

これら(a)金属および(b)酸化反応促進物質の組成は、目的とする発熱の程度にもよるが大体(a) : (b)が50~150:10~400(重量部)の範囲である。後述の実施例においては、安全性、経済性、入手のし易さを考慮して送元鉄份、活性炭、食塩の混合系について具体例を示すこと

特開昭54-153349(3)

にする。

本発明において、加熱されることによって水を放出する成 分 (B) としては、種々考えられるが、工業的には結晶水を 有する無機化合物を挙げるととができ、具体的には、カリウ ムミュウパン、アンモニアミュウバン等の各種ミョウパン類 Na, SO, o 1 OH, O, Na, CO, o 1 OH, O, N-a, CO, 7 H 2 O KNaCO 3 · 6 H 2 O Na 2 S · 3 H 2 O Na 2 S · 5H, O, Na, S . 9H, O, ZnSO, . 7H, O, AL, (SO,)3 • 18H2O、NB2HPO4・12H2O などがある。 これらの 化合物は保存、貯蔵時には(40℃程度の温度条件下では) 水を放出せず、後記するような意識的な加熱によって、好ま しくは50℃~80℃の加熱によって速やかに水を放出する 性質を有し、しかも、化合物中の水含有量の大きいものが好 ましい。とういう面から選択した場合、カリウムミョウバン、 アンモニアミョウパンもしくは硫酸亜鉛の 7 水塩は好ましい 化合物である。Na2SO4・10H2OもしくはNa2CO3・ 7 H<sub>2</sub>O など比較的低温で水を放出する化合物は寒冷地での 使用に制限されたり、冷蔵保存が必要であるため工業的には 若干問題が残る懼れがある。

本発明において、成分 (A) と成分 (B) を十分混合した

状態で包装しておいても水素ガスの発生あるいは金属粉の不活性化は生じないが、より保存安定性を確保するには成分(A)と成分(B)とを隔離包装し、使用時に混合してもよい。成分(A)と成分(B)とは共に粉末であるために、その隔離は極めて簡単な手段でも十分であり、しかも相互に混合する、誤も簡単な操作で十分混合されるため、液体である水を隔離混合する従来法に比較して極めて有利である。

本発明において、成分 (B) を加熱して水を放出させる方法は程々考えられるが、この加熱は終始続けることは必ずしも必要としない。なぜならは、水が放出された状態において加熱を中止しても、その水、酸素ガスおよび成分 (A) とが接触すれば発熱が生するからである。

成分 (B) を加熱する方法としては、

例えば、(1) 外部より加熱する方法、

- (2) 水を添加して発熱させる方法、
- (3) 水を生成させて発熱させる方法、

および、(4) 水の不存在下において酸素ガスとの接触によって発熱する成分 (C) を用いる方法などがあるが、工業的には(4)の方法が使用者の操作を要求しない点で好ましい。

成分 (C) としては、本件特許出願人の出願に係わる特開

昭52-108382号、同52-108383号、同52-123985号公報などで公知となっているような組成物を用いることができ、具体的には、アルカリ金属の硫化物、多硫化物もしくはこれらの含水塩、又は水硫化物の1種もしくは2種以上(B)、並びにカーボンブラック、活性炭などの炭素質物質、炭化鉄、活性白土、スルホン化アントラキノン、又は鉄、ニッケルもしくはコパルトの硫酸塩もしくはこれらの含水塩の1種もしくは2種以上(b)からなるものであり、これらの組成物は実質的に水の不存在下において酸素ガスとの接触によって発熱するものである。

成分 (C) (住成分 (A) および (もしくは) 成分 (B) と 混合されていても、あるいは別に包装されていてもよいが、 いすれにしても保存時において成分 (C) が酸素とは接触し ない状態にしておく必要がある。

本発明において、上記のような成分 (A)、成分 (B) および必要に応じて用いられる成分 (C) 以外に、発熱による急激な温度変化を抑制するための熱緩衝剤、あるいは、保温剤、通気性調節剤、保水剤、水の均一拡散のための水浸透物質等の各種の添加物質を適宜用いることができ、例えば、木粉、木綿リンター、セルロースなどの天然繊維片、ポリエス

テルなどの合成繊維片、ポリスチレン、ポリウレタンなどの 合成樹脂発泡片、シリカ粉末、ポウ硝、硫酸パリウム、酸化 鉄、酸化アルミニウムなどの無機物などを挙げることができ る。

本発明において、成分 (B) としてカリウムミュウバン、アンモニアミョウバンもしくは硫酸亜鉛の7水塩などに代表される酸性物質を用い、しかも成分 (C) と該成分 (B) とが接触している状態で発熱が起こると、共存する活性炭によってそのほとんどが吸着されるが硫化水素ガスなどの好ましくないイオウ化合物の気体が若干発生する個れがあるが、添加剤として水酸化第二鉄を成分 (C) の中のアルカリ金属硫化物、多硫化物もしくはこれらの含水塩、又は水硫化物の1種もしくは2種以上 (B) に対して約10重量を以上、好ましくは20~150重量多添加しておくと、発生したガスが直ちに水酸化第二鉄と反応して硫化鉄となり、有害ガスの発生を完全に抑制することが可能である。

本発明において上記のような各成分は粉末のまってもよいが、飛散防止あるいはコンパクト化などの目的で適宜成形して用いてもよい。

本発明において、成分 (A) と成分 (B) との使用割合は、

特開昭54-153349(4)

成分(B)から放出される水の量によって異なり、成分(A)中の金属粉末100重量部に対して加熱されることによって放出される水の量が約10~50重量部となるように使用すればよい。

本発明において、発熱温度、発熱量、発熱持続時間等は、成分 (A) の組成と量、成分 (B) の種類と量、成分 (C) の種類と量、添加物質の種類と量、初期加熱の方法、酸素ガス供給速度の調整、包装形態、各成分の粒径あるいはその成形の程度等種々の要因を適宜選定するととによってコントロールするととができる。

本発明において、成分 (C) は少なくともその保存時においては酸素ガスとの接触がない状態としておく必要があり、 金属、プラスチックスのような通気性のない素材から作られた 容器あるいは包装体中に真空パックするか、または、窒素ガスなどの不活性ガスで空気を置換して包装しておくことが好ましいが、成分 (A) および成分 (B) は、その種類によっては空気と接触状態であってもよい。

本発明において、成分 (C) の使用量は、その包装形態に よっても変わるが、少なくとも酸素ガス (大気) との接触に よって成分 (B) から水が放出される程度に加熱することが

と成分(B)とを隔離包装の具体例の一つを示すための断面

して使用時に混合する手段を採用するか、更には成分 (A) および成分 (B) とが混合包装された包装体の外面もしぐは 内面に成分 (C) を含む発熱袋のようなものを密着させてお いてもよい。

更に成形しておく方法が好ましいが、上記仰の場合と同様に

本発明において、包装材料あるいは具体的包装方法としては、例えば実開昭50-565号、同51-23769号、同51-46151号公報など発熱組成物に関する公知の積々の方法を適宜採用することができる。

以下実施例においての包装形態の説明を簡単にするため具体的包装方法を図面によって簡単に説明しておく。各図面は包装体の断面図を示す。

第1図において、不総布(1)とポリプロピレンフイルム(2)との積層物と気体流通孔(3)を有するポリプロピレンフイルム(4)、紙(5)および不総布(6)とを用い発熱組成物(7)を包装したものである。発熱組成物(7)中に成分(C)が含まれている場合には、更に不透気性包装材料によって外包装をする必要がある。

気体流通孔(3)の数および大きさは所望により適宜に選択し、 発熱温度および発熱持続時間の調整をすることができる。

第2図はより保存安定性を向上せしめるために成分(A)

できる量とすればよく、通常成分 (A) と成分 (B) との混合物 I 0 0 重量部に対し数重量部から場合によっては 2 0 0 重量部、好ましくは数重量部から I 0 重量部程度である。また、成分 (C) 中の (B) としてアルカリ金属の硫化物もしくは多硫化物の含水塩を用いた場合、これらの含水塩は加熱されるととによって水を放出する成分 (C) としても作用をする。

本発明において、具体的包装形態としては、(1)成分(A)と成分(B)とを混合して包装する方法、(一)成分(A)と成分(B)とを隔離包装する方法が基本となる。上記(1)の方法においては成分(A)および(もしくは)成分(B)が成形されていてもよく、また両者が粉末である場合には必ずしも完全に混合しなくとも輸送等の段階で自然に混合される。また、(一)の方法では成分(A)と成分(B)を全く別々の包装をして使用時が混合してもよいが、一般には同一包装体を2以上の室に隔離し、それぞれの成分を別々に包装し、使用時での隔離を解除して両成分を混合できるようにした方がよい。

成分 (C) を用いる場合は、成分 (A) および (もしくは) 成分 (B) と共に粉末もしくは成形して適宜混合、あるいは

図中の(1)から(6)までの各記号は第1図と同様であり、成分(A)(8)および成分(B)(9)とは隔離して包装される。隔離手段としては押圧によって嵌合し、容易にその隔離を解除できるブラスチックチャック(例えば(株)生産日本社の商標名"ラミジップ")(10)を用いることができる。

もちろん、その他の容易に隔離を解除することのできる他 の公知の隔離方法を採用することが可能なことは言うまでも をいっ

本発明に係わる熱発生方法は、発熱剤について公知の程々の用途に適用可能であり、例えば、湿布剤との組み合わせに おける温熱湿布剤、温灸、レトルトパウチ、缶詰、ピン詰、コーヒー、 酒、ミルク、病人食、携帯食等の加熱あるいは保 温、冷凍食品の解凍、人体の保温、窓ガラス等の結氷の防止、 殺虫剤等の薬剤もしくは香料等の発散などがある。

以下実施例によって、本発明を具体的に説明する。例中部とは特にことわりがなければ重量部を示す。

#### 実施例1

図である。

還元鉄粉 (約300メッシュ) 37部、粉末活性炭5部、

食塩 1.5 部、カリウムミョパン 7 0 部を均一に混合し、第 1 図に示したような包装(ただし、気体流通孔(3)の面積を 3 労 とした。)をし、更にポリエチレンテレフタレートフィルム / アルミニウム箔/ポリエチレンフィルムからなる 3 層の積 層体を用いて外包装体とし、窒素ガスによって空気を置換後、上記包装体を封入した。これをサンプルAという。

サンプルAを120℃のオープン中で5分間加熱後、外包 装体から包装体を取り出し、下記のような方法で発熱を測定 したところ、最高温度54℃、50℃以上での発熱が24時 間、40℃以上での発熱が42時間であった。

測定方法は、人体への適用を考慮し、37℃に一定調整されたステンレス類製プレートに包装体の気体流通孔のない面を密着させ、プレートと包装体との密着面に表面温度計を挿入して測定したものである。

#### 比較例1.

実施例1におけるカリウムミョウバン70部に代えて、水20部を用いて同様にして包装し更に外包装を施したものをサンプルBとした。

サンプルAおよびサンブルBについて保存安定性および保存後の発熱の程度を試験し、その結果を表1に示す。

表 1.

サ	ンプル	保存温度	外包装体の フクレの状況	発熱の程度
	サンプルA	100	3ヶ月間異. 状なし	3ヶ月後でも包装直後 と同様の発熱が得られ た。
		2 5 C	同上	间上
		4 5 °C	: 3 週間で若	3週間後で最高発熱温度 52℃ 50℃以上の発熱1 時間 40℃での発熱3時間
	サ ン プ ル B	100	. 2週間でフ クレあり	2週間後で、最高発熱温度 45℃、40℃以上の発熱時 間25時間
		2 5 C	48時間で : 破裂した。	ほとんど発熱しない
		4 5 °C	6 時間で破 裂した。	同 上

#### **実施例2~12**

実施例1と同様の還元鉄粉37部、粉末活性炭5部および 食塩1.5部に、更に表2に示すような他の組成物を添加して 均一に混合し、実施例と同様に包装し、更に外装したものを サンブルC~Mとした。

**表 2** 

実施例 番号	<b>硫化ソータ・</b> (部)	(注1) カーボン ブラック の重量部	結晶水含有化合物 (部)	サンプル 名
2.	無水物(4)	2	(70)	С
3.	Я	*	AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> • 24H <sub>2</sub> C (70)	D
4.	R	<i>R</i>	ZnSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O (70)	E
5.	"	п	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> * 12H <sub>2</sub> O (100)	F.
6.	i "	л	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O (60)	G
7.	:	r	Na 2SO 4 • 1 CE 2 C (60)	E
8.	,	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	A2 <sub>2</sub> (80 <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> • 16~18F <sub>2</sub> 0 (70)	I
9,	3水塩 (60)	1 5	なし	J
1 0.	3水塩 (28)	7	K <sub>2</sub> AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> • 24H <sub>2</sub> O (40)	к
1 1.	5水塩 (60)	15	なし	L
1 2	5水塩(28)	7	K <sub>2</sub> AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> * 24H <sub>2</sub> O (40)	М

(注1) 西独デクサ社製スペシャルカーボン No. 4

各サンプルC~Mは外包装から包装体を取り出して大気と接触せしめるだけで発熱が生ずる。各サンプル調整後直ちに包装体を取り出してその発熱の程度を実施例1と同様にして測定した結果、および各サンプルの保存安定性を外包装体のフクレの程度によって観察した結果を表3に示す。

表 3.

#X	J.			
サンブル	最高温度(で)	発熱持続時間(hr)		フクレの程度
名		50℃以上	40℃以上	
С	5 2	3.6	8.8	・10℃、25℃保存で 3ヶ月後異状なし
a	5 3	2.9	1 0.8	
E	5 2	3.1	4.9	・45℃保存で3ヶ月後   や\フクレあり
F	5 2	1.4	4.6	• 1 0 C保存で3ヶ月異 状なし
G	51	2.2	1 j 3.9	・25℃保存で1週間に ・25℃保存で1週間に
н	51	2.0	3.7	・4 5 C保存で3日でフ クレあり
I	- 51	2.3	3.8	- 10℃、25℃保存で
J	·5 2	2.0	1 0.6	3ヶ月後異状なし
ĸ.	5 4	4.6	8.6	• 4 5 ℃保存で3 ヶ月後
L	5 2	2.4	6. 1	やシフクレあり
M	50	1.4	1 0.0	:

#### 実施例13

実施例2における組成物に、更に水酸化第二鉄粉末5部を 添加し、以下同様にしてサンプルNを調製した。

#### 実施例14

実施例3における組成物に、更に水酸化第二鉄粉末5部を 添加し、以下同様にしてサンブルOを調製した。

サンプルNおよびサンプルOについて、実施例2と同様にして発熱の程度を測定したところ、サンプルNについては、最高温度51℃、50℃以上の発熱時間が3.8時間、40℃以上の発熱時間は、11.1時間であり、サンプルOについては最高温度51℃、50℃以上の発熱時間が5.0時間、40℃以上の発熱時間は11.3時間であった。フクレの程度は10℃および25℃の保存温度においては3ヶ月後でも異状なく、45℃の保存温度において3ヶ月後にや>フクレが観察された。

サンプルB〜サンプルMは50℃以上の発熱の時に値く僅かな異臭が感じられることもあるが、サンプルNおよびサンプルOでは全く異臭が感じられなかった。

#### 実施例15

実施例1と同様の還元鉄粉37部を第2図に示した包装体

の左側に包装し、粉末活性炭 5 部、食塩 1.5 部、カリウムミョウパン 7 0 部を右側に包装し、更に実施例 1 と同様に外包装した。これをサンプル P という。

サンブルPは45℃で3ヶ月間保存しても、外観並びに発 熱能力は封入直後と全く変化がなかった。.

外包装体から取り出し、ブラスチックチャック (10) を 開き、粉末状の両成分を軽く振ると十分に混合され、120 でのオープン中で3分間程加熱すると以後サンブルAと同様 の発熱が生じた。

#### 実施例16

実施例2と同様の鉄粉37部、および無水硫化ソーダ4部を混合し、第2図に示した包装体の左側に、また、活性炭5部、食塩15部、カーポンプラック2部およびカリウムミョウバン70部を混合して右側に包装し、更に実施例1と同様に外包装した。 これをサンプルQという。

#### 実施例17

実施例 I 6 における包装体の右側に包装する組成物に更に 水酸化第二鉄 5 部を追加した以外は同様に調製してサンプル Rとした。

#### 実施例18

実施例17におけるカリウムミョウパン70部に代えてアンモニアミョウパン70部を用いた以外は同様に調製してサンプルSとした。

サンプルQ~Sは45℃で3ヶ月保存しても外観並びに発 熱能力は外包装体に封入された直後と全く変化がなかった。

外包装体から取り出し、プラスチックチャック (10)を 開くと、粉末状の両成分は軽く振るだけで十分に混合され、 直ちに発熱が生じた。

サンプルQの発熱の程度はサンプルCと、サンプルRはサンプルNと、またサンプルSはサンプルOと同様であった。 実施例19

実施例2における組成物に更にセルロース縁継(アピセル 旭化成(株)製)13部を混合し、その159を約300kg /cdの圧力で4cm角、厚さ約6 mmに成形した。

との成形体 6 個を横 1 2 cm、縦 8 cmの第 1 図に示したよう な包装体に並べ、以下実施例 1 と同様にして調整しサンプル Tとした。

サンプルTを調整後、外包装体から取り出してその発熱の程度を実施例1と同様に測定した結集、最高温度は51℃、

50℃以上の発熱は4.1時間、40℃以上の発熱は9.8時間であった。

また、サンプルTの保存安定性はサンプルCと同程度であった。

#### 実施例 2 0

実施2VC用いた選元鉄粉30部、粉末活性炭3部、食塩1部、無水硫化ソーダ8部およびカーポンプラック4部に水酸化第二鉄粉末8部を均一に混合し実施例1と同様に包装(たどし、気体流通孔(3)の面積を7岁とする)し、更に外包装したものをサンプルひとする。

サンプルリの外包装体を取り去り、包装体中央に温度計を ・ 挿入したところ最高温度は75℃であった。

また、サンブルUの保存安定性はサンブルCと同程度であった。

#### **実施例21**

サンブルAの外包装体を取り去り、包装体の中央部に注射 器によって、水 0.5 部を注入したところ発熱が起こり、その 程度はサンブルAとほぼ同等であった。

7.字

#### 4. 図面の簡単な説明

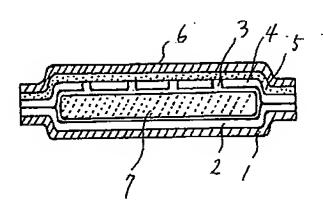
第1図および第2図は本発明に係わる熱発生方法の実施の際の包装形態の例を示すための断面図であり、図中の各記号は下記のとおりである。

- 1 . 6 .....不顧布
- 2 .....ポリプロピレンフィルム
- 3 ...... 気体流通孔
- 4 ......気体流通孔(3)を有するポリプロピレンフィルム
- 5 .....紙
- 7 ………発熱組成物
- 8 ......成分 (A)
- 10.....プラスチックチャック

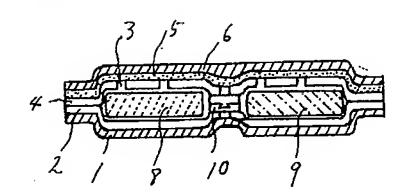
特許出願人 東洋インキ製造株式会社

# 図 面

才1回



沙2四



N. .